

(51)

Int. Cl.:

C 08 g, 23/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 39 b5, 23/00

(52)

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

# Offenlegungsschrift 1770 562

Aktenzeichen: P 17 70 562.3

Anmeldetag: 5. Juni 1968

Offenlegungstag: 28. Oktober 1971

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 16. Juni 1967

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 646460

(54)

Bezeichnung: Polytetramethylenpolymerisate

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: The Quaker Oats Co., Barrington, Ill. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Ruschke, H., Dr.-Ing.; Agular, H., Dipl.-Ing.;  
Patentanwälte, 1000 Berlin und 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt Dunlop, Andrew Paterson, Riverside;  
Rustad, Norman Eylar, Barrington;  
Sherman, Edward, Chicago; Ill. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 7. 3. 1970

ORIGINAL INSPECTED

⑩ 10.71 109 844/1731

20/90

**1 BERLIN 33**

Auguste-Viktoria-Straße 65  
 Pat.-Anw. Dr. Ruschke  
 Telefon: 0311/69 70 21  
 69 74 48  
 Postcheckkonto:  
 Berlin West 74 94  
 Bankkonto:  
 Bank f. Handel u. Industrie  
 Depositenkasse 82  
 Berlin 33  
 Teplitzer Straße 42  
 Kto. 52 7608  
 Telegramm-Adresse:  
 Quadratur Berlin

Dr.-Ing. HANS RUSCHKE  
 Dipl.-Ing. HEINZ AGULAR  
 PATENTANWÄLTE

1770562

**8 MÜNCHEN 27**

Pienzenauer Straße 2  
 Pat.-Anwalt Agular  
 Telefon: 0811/48 03 24  
 48 72 58  
 Postcheckkonto:  
 München 682 77  
 Bankkonto:  
 Dresdner Bank  
 München  
 Dep.-Kasse Leopoldstraße  
 Kto. 59 615  
 Telegramm-Adresse:  
 Quadratur München

Q 32

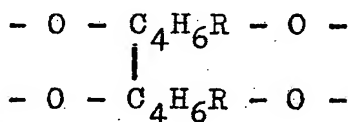
The Quaker Oats Company, Barrington, Illinois, V.St.A.

---

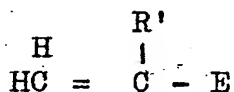
Polytetramethylenpolymerisate

---

Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzte Polymerisate der Formel I :



wobei die Molekulargewichte der Hauptketten 300-3000 betragen, und wobei R Wasserstoff oder einen substituierenden polymeren Rest bedeutet, der sich aus der Polymerisation von Verbindungen der Formel II :



ergibt, in welcher R' Wasserstoff oder CH<sub>3</sub> und E eine Elektronensenke (electron sink) bedeuten.

Die bekannten linearen Polytetramethylenätherhomopoly-

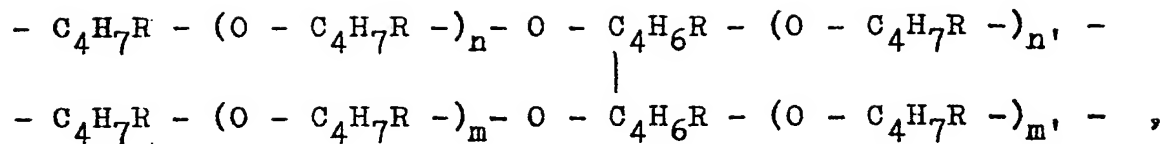
109844/1731

merisate werden durch Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt. Diese linearen Polymerisate sind bei Molekulargewichten bis zu etwa 800 flüssig; Polymerisate mit Molekulargewichten oberhalb etwa 800, und insbesondere von 1000 und darüber, kristallisieren und verfestigen sich beim Stehen bei Raumtemperatur. Diese Polymerisate sind als polymere Zwischenprodukte brauchbar, z.B. bei Urethananwendungen.

Die direkten vernetzten Polytetramethylenätherpolymerisate gemäß der Erfindung sind entweder allein oder im Gemisch mit dem unvernetzten Ausgangsmaterial gleichermaßen als polymere Zwischenprodukte brauchbar. Wenn sie im Gemisch mit linearem Ausgangspolymerisat vorliegen, führt das Vorhandensein der erfindungsgemäßen vernetzten Polymerisate zur Hemmung der Kristallisation des linearen Polymerisates, z.B. des Ausgangsmaterials. Darüberhinaus führt die Gegenwart des erfindungsgemäßen Polymerisates im Gemisch mit linearem Ausgangsmaterial zu überraschenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften von höhermolekularen Polymerisaten, die daraus hergestellt werden, z.B. durch Verlängerung (extension) mit Diisocyanaten.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden vernetzte Polymerisate vorgeschlagen, in welchen Polytetramethylenätherketten miteinander durch eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verbunden sind, und die die Formel III aufweisen:

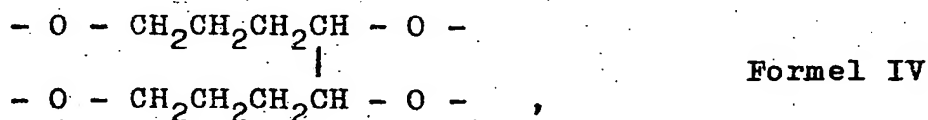
109844/1731



worin  $n$ ,  $n'$ ,  $m$  und  $m'$  ganze Zahlen sind, welche gleich oder verschieden sein können und solche Werte aufweisen, daß die einzelnen linearen Hauptketten ein Molekulargewicht über 300 und unter 3000 besitzen, und worin R wie in der obigen Formel I definiert ist.

Beispiele für Stoffe, die eine Elektronensenke für E in Formel II bilden können, sind Chlor, Phenyl, Acetoxy, Carboxyester und dgl., und zwar in einer Weise, daß der durch E dargestellte Substituent eine negative induktive Wirkung oder einen dynamischen negativen elektromeren Effekt schafft. Wie oben angegeben, besitzen die Polytetramethylenätherhauptketten der vernetzten Ketten Molekulargewichte über 300 und unter 3000.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist das vernetzte Homopolymerisat von Tetrahydrofuran, in welchem Polytetramethylenätherhomopolymerisatketten miteinander durch eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gemäß Formel IV verbunden sind:



wobei die Homopolymerisatketten ein Molekulargewicht über 300 und unter 3000 besitzen.

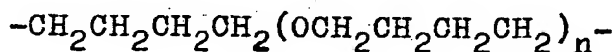
Es ist nicht gelungen, die erfindungsgemäßen Polymerisate aus linearen Polytetramethylenätherpolymerisaten unter Verwendung von chemischen freie Radikale liefernden Stoffen herzustellen, mit Ausnahme aus Verbindungen der Formel  $POOP'$ , wobei P und P' gleich oder verschieden sein können, und wobei P und P' Substituenten sind, in welchen die an die Peroxygruppe angrenzende Struktur eine Aroylgruppe oder ein tertiäres Kohlenstoffatom sein kann, an welches mindestens zwei Methylgruppen gebunden sind. Es wurde gefunden, daß beim Inberührungbringen von linearen Polytetramethylenpolymerisaten mit einem Molekulargewicht von 300 - 3000 mit dem freie Radikale liefernden Stoff der oben angegebenen Formel  $POOP'$  bei einer Temperatur von 80 - 230°C die erfindungsgemäßen Massen erzeugt werden.

Wenn zusätzlich zu den Polytetramethylenätherpolymerisaten und den freie Radikale liefernden Stoffen mit der Formel  $POOP'$  außerdem Verbindungen der Formel II zugegen sind, entstehen Pfropfmischpolymerisate gemäß der Erfindung. Diese Verbindungen sind durch die direkte Vernetzung zwischen den Hauptketten charakterisiert und außerdem durch das Vorhandensein von polymeren Pfropfeinheiten, die an die lineare Polyätherhauptkette gebunden sind (siehe Formel III). Beispiele für Verbindungen der Formel II, die zufriedenstellend für die erfindungsgemäßen Zwecke verwendet werden können, sind Styrol, Vinylchlorid, Acrylnitril, Vinylacetat, Butylacrylat und Butylmethacrylat.

109844/1731

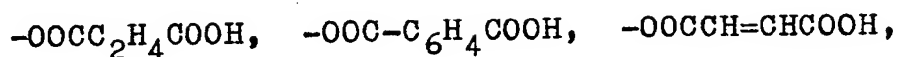
Zahlreiche der erfindungsgemäßen Polymerisate, insbesondere die Ausführungsformen mit Hydroxyendgruppen, sind als Vorpolymerisate zur Einführung in Polyurethane durch Umsetzung mit oder Verlängerung mit Polyisocyanaten geeignet. Jede der erfindungsgemäßen Verbindungen kann in Harze vom Polystyrol-Typ eingeführt werden, z.B. durch gemeinsame Verwendung mit Styrol und einem Hydroperoxid. Weiterhin sind alle diese Verbindungen als polymere Zwischenprodukte in Reaktionsfolgen zur Herstellung anderer wertvoller polymerer Zwischenprodukte, z.B. durch Umwandlung von chloresubstituierten in aminsubstituierte Polymerisate, welche als polymere Epoxyhärter brauchbar sind, geeignet.

Der Ausdruck Tetrahydrofuranhomopolymerisate, wie er hier verwendet wird, bezeichnet Verbindungen mit Molekulargewichten von 300 bis 3000, welche vollständig aus der Struktur



mit Substituentengruppen wie z.B. X, OA, und OR" aufgebaut sind, wobei X Halogen, A Acyl oder Aroyl und R" Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoff mit 1-10 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit denen die Endvalenzen der Ketten abgesättigt sind. Geeignete OA-Gruppen sind z.B.  $\text{CH}_3\text{COO}-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-$ , sowie auch Estersäuren, die sich von zweibasischen Säuren oder

Anhydriden mit weniger als 11 Kohlenstoffatomen ableiten,  
z.B.



usw.. Verfahren zur Herstellung von endständig ungesättigten Ausführungsformen werden nachstehend unter Beispiel 8 beschrieben. Der Ausdruck "lineare Polytetramethylenätherpolymerisate", wie er hier verwendet wird, umfaßt Verbindungen, die eine lineare Polytetramethylenätherhauptkette mit Molekulargewichtseinheiten von 300 bis 3000 aufweisen, welche vollständig aus der wiederkehrenden Einheit  $-(\text{OC}_4\text{H}_7\text{R})-$  zusammengesetzt sind, worin R Wasserstoff oder ein polymerer Rest frei von äthylenisch ungesättigten Bindungen ist, welcher aus den in der obigen Formel II definierten Monomeren erhalten worden ist. Die Bezeichnung "Berührung", wie sie hier verwendet wird, umfaßt das Vermischen flüssiger Phasen, Auflösen, oder jedes andere Verfahren zum Inberührungbringen, bei welchem das Umsetzungssystem bei der Umsetzungstemperatur in flüssiger Phase vorliegt.

Der Ausdruck Hauptkette, wie er hier verwendet wird, umfaßt die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome, die die lineare Kette bilden, umfaßt hingegen nicht die daran gebundenen Pfropfeinheiten oder die Gruppen, mit denen die Endvalenzen abgesättigt sind. Daher sind diejenigen Anteile des Molekulargewichtes des Polymerisates, die sich aus dem Molekulargewicht der Pfropfeinheiten oder

109844/1731

dem Molekulargewicht von Endgruppensubstituenten ergeben, nicht in dem erfindungsgemäß angegebenen Molekulargewicht der Hauptkette enthalten.

Die oben erläuterten freie Radikale liefernden Stoffe, welche zur Herstellung der erfindungsgemäßen Masse brauchbar sind, sind diejenigen Peroxide, aus deren Zersetzung sich zwei Radikale ergeben, welche Wasserstoff zu entziehen vermögen. Zur Erzielung der größten Wirksamkeit besitzen sich beiden Radikale vorzugsweise gleiche Reaktivitäten. Weiterhin sollte ein solcher Katalysator verwendet werden, der sich bei der Umsetzungstemperatur nicht zu rasch zersetzt. Allgemein gesprochen, sind Verbindungen der Formel  $\text{POOP}'$ , die bei der Umsetzungstemperatur eine Halbwertszeit zwischen 0,1 Minute und 50 Stunden besitzen, zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen zufriedenstellend. Typische Beispiele für Peroxyverbindungen, die sich als im Rahmen der Erfindung geeignet erwiesen haben, sind Dicumylperoxid, Di-*t*-butylperoxid, *t*-Butylperbenzoat, *t*-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutylperoxid und 2,5-Dimethyl-2,5-di-(*t*-butylperoxy)-hexan.

Es ist wünschenswert, die Beziehung zwischen dem Ausmaß der Vernetzung und der Zeit, die zur Erzielung desselben erforderlich ist, zu kennen. Bei einer gegebenen Temperatur kann diese Beziehung durch die folgende mathematische Formel annäherungsweise erfaßt werden:



$$\%XL = \frac{2nM \left[ 1 - \left( \frac{1}{2} \right)^{t/t_{\frac{1}{2}}} \right] \cdot 100}{\text{Mole Polyätherpolymerisat}}$$

worin

%XL = theoretischer maximaler Prozentsatz an Vernetzung;  
d.h., derjenige Prozentsatz der Ausgangs-Moleküle,  
die durch eine Vernetzungs-Bindung gebunden sind.

n = Anzahl der -OO-Bindungen pro Mol Peroxyverbindung.

M = Anzahl Mole Peroxyverbindung.

t = Umsetzungszeit.

$t_{\frac{1}{2}}$  = Halbwertszeit der Peroxyverbindung bei der gegebenen Temperatur.

Die obige mathematische Formel kann verwendet werden, um z.B. leicht die ungefähre Zeitdauer zu bestimmen, die erforderlich ist, um einen gewünschten theoretischen Vernetzungsgrad bei einer gegebenen speziellen Katalysatormenge und Umsetzungstemperatur zu erreichen. Selbstverständlich ist die Verwendung der Formel sinnlos, wenn andere Peroxid-verbrauchende Umsetzungsteilnehmer in dem System vorhanden sind.

Die Peroxyverbindungen der Formel POOP' liefern Zersetzungsprodukte, welche flüchtige und/oder nicht-flüchtige Bestandteile enthalten, abhängig von der chemischen Struktur der speziellen verwendeten Peroxyverbindung. Diese Zersetzungsstoffe können in dem Produkt belassen oder

109844/1731

erwünschtenfalls mit chemischen oder physikalischen Mitteln, wie z.B. Destillation, Sublimation, Filtration oder Extraktion, entfernt werden. Wenn die verwendete Peroxyverbindung flüchtige Zersetzungsprodukte liefert, kann es erwünscht sein, das Verfahren unter vermindertem Druck durchzuführen, um diese Zersetzungsprodukte, so wie sie gebildet werden, zu entfernen, oder alternativ kann das Inberührungbringen unter Druck durchgeführt und die flüchtigen Zersetzungsprodukte später durch Anlegen eines Vakuums entfernt werden. Die Menge an polytetramethylenoxidhaltigem Polymerisat, die vernetzt ist, bleibt uneinflusst, ob die Zersetzungsnebenprodukte entfernt werden oder nicht, wenn die anderen Variablen konstant gehalten werden.

Unverbrauchte Peroxyverbindung, welche unter den angewendeten Umsetzungsbedingungen nicht flüchtig ist, verbleibt in dem vernetzten Polymerisatprodukt. Diese restliche Peroxyverbindung kann als latenter Katalysator für eine zusätzliche Vernetzung zu einem späteren Zeitpunkt verwendet werden, indem man die Peroxyverbindung einer Umgebung aussetzt, welche den Katalysator aktiviert, z.B. indem man sie auf eine Temperatur von  $80^{\circ}$  bis  $230^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Wenn keine latente katalytische Aktivität erwünscht ist, kann es erforderlich sein, die Menge an unverbrauchtem Peroxidkatalysator auf ein unbedeutendes Maß herabzusetzen, falls

nachfolgend eine Behandlung oberhalb  $80^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden soll. Dies kann auf jede dem Fachmann auf dem Gebiete der Peroxid-Technik bekannte Weise durchgeführt werden oder, gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, indem man den Vernetzungsvorgang bei einer Temperatur zwischen  $110$  und  $190^{\circ}\text{C}$  während eines Zeitraumes durchführt, der mindestens 5 Halbwertszeiten der Peroxyverbindung bei der speziellen verwendeten Temperatur beträgt.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene vernetzte Polymerisat kann zahlreichen der Standard<sup>an</sup>wendungen angepaßt werden, die dem Fachmann auf dem Gebiete der Polymerisate bekannt sind; z.B. können vernetzte Polymerisate dieses Typs mit Hydroxylendgruppen mit Diisocyanaten unter Bildung von neuartigen Polyurethanprodukten umgesetzt werden. So wurde ein Polytetramethylenätherglykol mit einer 30%igen Aufpfropfung von Polystyrol, welcher gemäß der Erfindung vernetzt worden war, mit Diphenylmethandiisocyanat in Toluollösung umgesetzt. Die erhaltene Lösung wurde auf Glasplatten vergossen und bei  $60^{\circ}\text{C}$  gehärtet. Dies führte zu einem klaren, farblosen und sehr elastischen Film. Das gleiche Verfahren, durchgeführt mit einem vernetzten Polytetramethylenätherglykol mit einer 70%igen Aufpfropfung von Polystyrol, ergab nach dem Härten auf gleiche Weise einen klaren, farblosen, zähen, biegsamen, plastischen Film. Der Ausdruck " % Aufpfropfung ", wie er

109844/1731

hier verwendet wird, bezeichnet die Menge in Gewichtsteilen an Polystyrolgruppen (oder anderen Aufpfropfeinheiten, wie sie bereits definiert worden sind) pro 100 Gewichtsteile des Polytetramethylenäther-Pfropfmischpolymerisates. In diesem Beispiel bedeutet also eine 70%ige Aufpfropfung, daß in 100 Gewichtsteilen Polytetramethylenäther-Pfropfmischpolymerisat 70 Gewichtsteile aufgepfropftes Polystyrol enthalten sind.

Zahlreiche Eigenschaften werden im allgemeinen bei der Erörterung von Polymerisaten in Betracht gezogen. Zu diesen Eigenschaften gehören Löslichkeit, Farbe, Säurezahl, Hydroxylzahl und Molekulargewicht. Sämtliche gemäß dem Verfahren der Erfindung erhaltenen vernetzten Polymerisate können in polytetramethylenoxidhaltigen Polymerisaten gelöst werden, und die meisten von ihnen können in aromatischen oder chlorierten Lösungsmitteln gelöst werden, wodurch ihre Verwendbarkeit für die üblichen Anwendungszwecke weiter verbessert wird.

Die Farbe ist eine wesentliche Eigenschaft von Polymerisaten, und zwar ist die Verwendbarkeit eines gegebenen Polymerisates umso größer, je weniger es gefärbt ist. Vernetzte Polymerisate, die gemäß der Erfindung hergestellt worden sind, sind verhältnismäßig wenig gefärbt, abhängig von der ursprünglichen Farbe des polytetramethylenätherhaltigen Polymerisates und der Reinheit der verwendeten Peroxyverbindung. Farben von nur 30-50 auf der APHA-Skala

sind erhalten worden.

Der APHA-Standard-Farbstest wurde verwendet, um die hier angegebenen Werte zu bestimmen, die die Menge oder Intensität der Farbe des Produktes anzeigen. Dieser Test wurde von der American Public Health Association entwickelt, wobei die Hagen Platinum Cobalt Scale verwendet wird, von der sich eine Beschreibung auf Seite 2048 der 5. Ausgabe von "Standard Method of Chemical Analysis" von Wilford W. Scott findet.

Der Ausdruck "Säurezahl" gibt die Anzahl Milligramme Kaliumhydroxid wieder, die der titrierbaren Acidität in einem Gramm Probe äquivalent ist.

Die Hydroxylzahl ist die Anzahl Milligramme Kaliumhydroxid, die der verbrauchten Essigsäure bei der Veresterung der Hydroxylgruppen in einem Gramm Polymerisatprobe äquivalent ist. Die hier angegebenen Hydroxylzahlwerte wurden durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin bestimmt.

Die Molekulargewichte der Polymerisate, wie sie hier verwendet werden, sind ausgedrückt als durchschnittlicher Wert Molekulargewichte. Falls nicht anders angegeben, stellt das "Hydroxylmolekulargewicht" ein Molekulargewicht dar, welches auf der Grundlage der Annahme berechnet wurde, daß genau zwei Hydroxylgruppen in jedem Molekül vorliegen. (Das Hydroxylmolekulargewicht wird bestimmt, indem man 112200 durch die Hydroxylzahl dividiert. Da bei den erfin-

109844/1731

dungsgemäßen Werten die Hydroxylzahl auf  $\pm 1$  reproduzierbar ist, sind die hier angegebenen Hydroxylmolekulargewichtswerte auf innerhalb etwa  $\pm 10$  Einheiten bei 1000 und etwa  $\pm 35$  Einheiten bei 2000 reproduzierbar.) Der Hydroxylmolekulargewichtswert wird ebenfalls für vernetzte Polyglykole angegeben, welche offensichtlich mehr als zwei Hydroxylgruppen pro vernetztem Molekül aufweisen. In diesem Falle zeigt das Hydroxylmolekulargewicht lediglich an, welchen Wert das durchschnittliche Molekulargewicht unter der Annahme haben würde, daß nur zwei Hydroxylgruppen pro Molekül vorlägen.

Das "Osmometermolekulargewicht" stellt den durchschnittlichen Wert des Molekulargewichts sämtlicher Komponenten der Probe innerhalb des experimentellen Fehlers dar. Die hier angegebenen Osmometermolekulargewichtswerte wurden mittels eines "Mechrolab, Inc., Vapor Pressure Osmometer Model 302" unter Verwendung von Methyläthylketon als Lösungsmittel bestimmt.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Während die Erfindung nicht auf diese Ausführungsformen beschränkt ist, wird sie weiterhin durch die folgenden Beispiele erläutert, in denen "Teile" Gewichtsteile bedeuten. Sämtliche Temperaturen sind in Celsius-Graden angegeben.

#### Beispiel 1

In diesem Beispiel wurde ein Polytetramethylenäther-

glykol mit einem Molekulargewicht von 1000 in drei erläuterten Versuchen vernetzt. Zum Zwecke des Vergleichs wurde ein Anteil des Ausgangsmaterials Arbeitsbedingungen unterworfen, welche mit denjenigen in den Versuchen, in denen das polymere Glykol vernetzt wurde, identisch waren mit der Abwandlung, daß in dieser Kontrolle kein freie Radikale liefernder Stoff anwesend war. Das Produkt dieses Kontrollversuchs wurde als Kontrolle A bezeichnet. In jedem der Versuche wurde das Ausgangsgemisch auf 150°C eine Stunde lang erhitzt, während das System bei einem Druck von 10 mm Hg gehalten wurde. Nach einer Stunde bei diesen Bedingungen wurde der Druck auf 1 mm Hg herabgesetzt, und nach einer Stunde bei dem niedrigeren Druck wurde das erhaltene Produkt in Flaschen gefüllt und in angemessener Weise bezeichnet. Die Werte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Ziffer in der ersten Spalte unter "Gewicht 1000 linear" zeigt die Anzahl Gewichtsteile an linearem Polytetramethylenätherglykol-Ausgangsmaterial, die ursprünglich in dem Reaktionsgemisch vorhanden war. Die Angaben unter "Katalysator" geben den in jedem Versuch verwendeten Katalysator an. "Di-Cup" bedeutet Diäcetylperoxid. In den Versuchen 1, 2 und 3 wurde 1 Gewichtsteil Katalysator verwendet. MW (OH) bedeutet das anhand der Hydroxylzahl bestimmte Molekulargewicht, wie oben erläutert. MW (OSMO) gibt das mittels Osmometer bestimmte Molekulargewicht wieder. "Hydroxylzahl", "Säurezahl" und "APHA-Farbe" sind ebenfalls bereits erläutert worden.

109844/1731

T a b e l l e 1

	Gewicht 1000 linear	Katalysator	MW (OH)	MW (OSMO)	Hydroxyl- zahl	Säure- zahl	APHA- Farbe
Kontrolle A	10	----	1000	984	112,1	0,013	20-30
Versuch 1	10	(1)D1-Cup	1245	1664	90,2	0,037	130
Versuch 2	10	(1)D1-Cup	1260	1702	89,2	0,043	150
Versuch 3	19	(1)D1-Cup	1169	1291	96,02	0,000	100

109844 / 1731



Die für das Produkt der Kontrolle A in Tabelle 1 aufgezeigten Molekulargewichtswerte lagen innerhalb des Versuchsfehlers des Wertes, der für die Kontrolle vor der Behandlung erhalten worden war.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß sowohl das Hydroxylmolekulargewicht als auch das Osmometermolekulargewicht als Ergebnis des Inberührungbringens mit Dicumylperoxid anstiegen. Es ist jedoch ebenfalls ersichtlich, daß das mittels eines Osmometers gemessene Molekulargewicht in erheblich größerem Maße anstieg als das anhand der Hydroxylzahl bestimmte Molekulargewicht.

Insofern, als das anhand der Hydroxylzahl berechnete Molekulargewicht auf der Annahme beruht, daß jedes Molekül zwei Hydroxylgruppen enthält, ist es ersichtlich, daß, wenn keine Veränderung in der Anzahl der Hydroxylgruppen eintritt, das auf der Hydroxylzahl beruhende Molekulargewicht unverändert bleiben sollte, selbst wenn eine Vernetzung zwischen den Hauptketten eingetreten ist. Jede Herabsetzung der Anzahl der Hydroxylgruppen jedoch, d.h. jede Herabsetzung der Hydroxylzahl, führt zu einer entsprechenden Erhöhung des daraus berechneten Hydroxylmolekulargewichtes. Wenn eine Veresterung zwischen Hydroxylgruppen eintritt oder wenn Hydroxylgruppen zu Carboxylgruppen oxydiert werden und diese Carboxylgruppen mit den Hydroxylgruppen an anderen Ketten kondensieren, entspricht daher der Anstieg des berechneten Hydroxylmolekulargewichtes einem tatsächlichen An-

109344/1731

stieg des Molekulargewichtes in der Probe. Wenn auf der anderen Seite Hydroxylgruppen lediglich durch Dehydratation verloren gehen oder zu Carboxylgruppen oxydiert werden, ohne daß eine Kondensation eintritt, ist ebenfalls eine Verminderung der Hydroxylzahl zu beobachten; es zeigt sich ein Anstieg des berechneten Hydroxylmolekulargewichtes, selbst wenn kein wesentlicher tatsächlicher Anstieg des Molekulargewichtes vorliegt. Ein solcher Anstieg des entsprechenden berechneten Hydroxylmolekulargewichtes ist offenbar anomal. Daher wurde in den meisten Fällen in den folgenden Beispielen der Wert des Hydroxylmolekulargewichtes weggelassen. Die Hydroxylzahlen sind jedoch weiterhin von Bedeutung, da diese Zahl die Menge an Diisocyanat festlegt, die zu polymeren Zwischenprodukten, z.B. bei Urethananwendungen, hinzuzufügen ist.

Wie oben angegeben, übersteigt die Erhöhung der Osmometermolekulargewichte den Anstieg der in Tabelle 1 angegebenen berechneten Hydroxylmolekulargewichte erheblich. Da sich die berechnete Hydroxylzahl in Anbetracht der im vorstehenden Absatz beschriebenen möglichen Nebenreaktionen anomal verhalten kann, sind nur die zwischen Osmometermolekulargewichten angestellten Vergleiche zuverlässig signifikant.

In den Versuchen 1 und 2 stieg das Osmometermolekulargewicht von 984 auf 1664 bzw. 1702 an. Im Versuch 3, bei dem

etwa die Hälfte der Peroxidmenge verwendet wurde, die in Versuch 1 zur Anwendung kam, ist der Anstieg der Molekulargewichtswerte beträchtlich geringer als der in Versuch 1 erzielte. Dies war in Anbetracht der in Versuch 3 verwendeten geringeren Menge an Vernetzungsmittel zu erwarten. Während die Farbe des vernetzten Produktes höher als die der Kontrolle liegt, besitzt das Produkt noch eine ausreichend hohe Qualität, so daß das Polymerisatproduktgemisch für zahlreiche Urethananwendungen verwendet werden kann. Die Produkte der Versuche 1, 2 und 3 sind Produkte gemäß der Erfindung.

### Beispiel 2

In diesem Beispiel wurde die Arbeitsweise von Beispiel 1 hinsichtlich eines Kontrollversuchs (Kontrolle B) und eines Vernetzungsversuchs (Versuch 4) genau wiederholt, mit der Abwandlung, daß das lineare Polytetramethylenätherglykol-Ausgangsmaterial ein Molekulargewicht von 2000 besaß. In Versuch 4 wurde 1 Gewichtsteil Dicumylperoxid verwendet. Die Werte dieses Versuchs sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, in welcher die Spaltenüberschriften die in Beispiel 1 definierten Bedeutungen haben.

T a b e l l e 2

	Gewicht 2000 linear	Kataly- sator	MW (OH)	MW (OSMO)	Hydroxyl- zahl	Säure- zahl	APHA- Farbe
Kontr.B	-	-	1920	1869	58,46	0,018	100
Versuch 4	9	1	2205	2626	50,99	0,026	

Das Produkt von Versuch 4 ist ein Produkt gemäß der Erfindung.

109844/1731

Beispiel 3

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung einer erfindungsgemäßen Masse, die ein Polystyrol-Pfropfmischpolymerisat enthält. In dem Kontrollversuch dieses Beispiels, der als Kontrolle C bezeichnet wird, wird lineares Polytetramethylenätherglykol (MW 1000) mit Dicumylperoxid, jedoch nicht mit Styrol in Berührung gebracht. Die Ausgangsgemische der Kontrolle C und der Versuche 5 und 6 werden Bedingungen unterworfen, die mit denjenigen von Beispiel 1 identisch sind. In den Versuchen 5 und 6 wurde jedoch Dicumylperoxid verwendet, und außerdem waren in dem Reaktionsgemisch zu Beginn des Verfahrens 100 Gewichtsteile Styrol vorhanden. Die Ergebnisse dieses Beispiels sind in Tabelle 3 zusammengefaßt, in der die Spaltenüberschriften wie in Beispiel 1 definiert sind.

T a b e l l e 3

	<u>Gewicht linear</u>	<u>Di-Cup</u>	<u>Styrol</u>	<u>OH- Zahl</u>	<u>Säure- zahl</u>	<u>MW (OSMO)</u>
Kontrolle C	230	5	---	105,3	0,030	1106
Versuch 5	230	5	100	81,56	0,020	1387
Versuch 6	230	10	100	78,80	0,061	1512

Beispiel 4

In diesem Beispiel wird zunächst auf lineares Polytetramethylenätherglykolhomopolymerisat (MW 1000) Styrol in Gegenwart von t-Butylhydroperoxid (TBH) aufge-

pfropft, um ein Polymerisat mit einer linearen Polytetramethylenätherglykol-Hauptkette und Polystyrol-Aufpfropfeinheiten herzustellen. Es wurde gefunden, daß die Verwendung von t-Butylhydroperoxid eine geringfügige Esterbildung, jedoch keinen merklichen Vernetzungsgrad verursacht. Die Ergebnisse der Maßnahmen dieser Aufpfropfstufe sind in Tabelle 4 im Versuch 7 zusammengefaßt. Das Produkt von Versuch 7 ist kein erfindungsgemäßes Produkt, sondern ist lediglich ein Pfropfmischpolymerisat mit einer linearen Polytetramethylenäther-Hauptkette. Das Produkt von Versuch 7 wurde dann mit Dicumylperoxid in Berührung gebracht und gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren vernetzt. Die Werte dieses Verfahrens sind unter Versuch 8 in Tabelle 4 zusammengefaßt.

T a b e l l e 4

	Gewicht linear	Di-Cup	TBH	Styrol	OH- Zahl	Säure- zahl	MW (OH)	MW (OSMO)
Versuch 7	230	-	5	100	79,40	0,050	1423	1388
Versuch 8	330	5	-	-	76,16	0,058	1471	1501

Es wird darauf hingewiesen, daß innerhalb des Versuchsfehlers die Erhöhungen des Hydroxylmolekulargewichtes und des Osmometermolekulargewichtes, die sich aus der Aufpfropfstufe (d.h. Versuch 7) ergeben, im wesentlichen identisch sind. Dieser Beweis dürfte zur Bestätigung der obigen Behauptung dienen, daß während der Aufpfropfstufe

109844/1731

(Versuch 7) keine wesentliche Vernetzung eintritt, wenn ein Hydroperoxidkatalysator verwendet wird. In Versuch 8 führte das Inberührungbringen des gefropften Polymerisats (das in Versuch 7 hergestellt worden war) mit Dicumylperoxid zu einem leichten Anstieg der Hydroxylzahl und einer wesentlichen Erhöhung des mittels eines Osmometers bestimmten Molekulargewichtes, was anzeigt, daß eine beträchtliche Vernetzung stattgefunden hat.

Wie oben angegeben, sind die erfindungsgemäßen Massen als polymere Zwischenprodukte bei der Herstellung höhermolekularer Polymerisate, z.B. von Urethanpolymerisaten, brauchbar.

Den Versuchen 7 und 8 identische Versuche wurden nochmals durchgeführt, um zusätzliche Mengen von Produkten herzustellen, die mit den Produkten der Versuche 7 und 8 identisch waren, und zwar zum Zwecke der Verlängerung mit Diisocyanat. Wenn sie zu Polyurethanfilmen vergossen werden, zeigen die verlängerten Produkte deutlich den großen Unterschied zwischen den Eigenschaften des Films, der aus vernetzten gefropften Polytetramethylenätherpolymerisaten hergestellt worden ist, im Vergleich zu den verlängerten Polymerisaten, die aus dem nichtvernetzten gefropften Polyäther-Ausgangsmaterial hergestellt worden sind. Der Urethanfilm wurde folgendermaßen hergestellt:

1. Mit Styrol gefropftes Polytetramethylenätherglykol, hergestellt nach Versuch 7, wurde mit einem molaren Äquivalent von MDI ( d.h., p,p'-Diphenylmethandiiso-

cyanat) in Toluol bei 100°C 2 Stunden lang unter einer Stickstoffatmosphäre umgesetzt, wobei ein "Lack" erhalten wurde, der etwa 33% nichtflüchtige Anteile enthielt.

2. Der "Lack" wurde dann weiter mit Toluol verdünnt bis zu einem Gehalt von etwa 15-20% nichtflüchtigen Anteilen, durch ein Bett einer Filtrierhilfe (Celite) filtriert, um die vollständige Klärung zu erzielen, und dann auf Glasplatten vergossen, welche ganz leicht mit einem Silicon-Freigabemittel überzogen waren.
3. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wurden die Platten zum Härten in einen Ofen von 60°C gebracht. Der gehärtete Film wurde von der Platte abgezogen. Bei einem zweiten Versuch wurde dieses Verfahren wiederholt, mit der Abwandlung, daß in der obigen Stufe 1 das vernetzte Produkt von Versuch 8 verwendet wurde.

Beide Filme waren elastisch, der Film aus dem Produkt von Versuch 7 jedoch klebriger und schwächer hinsichtlich der Zugfestigkeit und der Kraft, die zur Streckung seiner Länge erforderlich war. Der Film, der durch Verlängerung des Produktes von Versuch 8 hergestellt worden war, erforderte eine größere Kraft, um dieselbe Streckung zu erzielen wie der Film, der durch Verlängerung des Produktes von Versuch 7 hergestellt worden war, und zeigte eine höhere Zugfestigkeit. Außerdem zeigte der Film aus dem Produkt von Versuch 8 eine sofortige Erholung zum nichtgestreckten Zustand, wenn die

streckende Kraft aufgehoben wurde.

Beide "Lacke" und Filme waren frei von "Fischaugen" ("fish eyes"), was die Abwesenheit von Gel-Teilchen anzeigt. Die Filtrationsstufe ist in dem obigen Verfahren enthalten, um eine leichte Trübung zu entfernen, die vermutlich von in dem Diisocyanat vorhandenen Verunreinigungen stammt. Eine Spur von Trübung wäre in Filmen zu beobachten, welche ohne die Filtrationsstufe hergestellt würden, obgleich auch diese Filme frei von Fischaugen wären.

Getrennte Versuche, die mit den Versuchen des oben beschriebenen Beispiels 4 identisch waren, wurden durchgeführt, jedoch unter Verwendung verschiedener Mengen an Styrol und verschiedener Mengen an Peroxid, wobei jedoch das Styrol-Peroxid-Gewichtsverhältnis konstant gehalten wurde.

Da die Menge an Polystyrol-Aufpfropfeinheiten an vernetzten gegenüber nicht-vernetzten Polyäther-Hauptketten ansteigt, behalten sämtliche Eigenschaften der daraus hergestellten Polyurethanfilme dieselben relativen Unterschiede, die oben beschrieben worden sind, bei, mit der bemerkenswerten Ausnahme, daß die Filme vom elastischen Typ bei einer 30%igen Aufpfropfung in einen plastischen und im wesentlichen nicht-elastischen Typ bei einer 70%igen Aufpfropfung übergehen.

#### Beispiel 5

Dieses Beispiel erläutert den unterschiedlichen Ver-



netzungsgrad, der durch Verwendung verschiedener Temperaturen beim Inberührungbringen und verschiedener Verhältnisse von Polytetramethylenätherglykol zu Katalysator erreicht wird. 8 Versuche, beziffert 9-16, wurden durchgeführt, und zwar unter Verwendung von Dicumylperoxid (Di-Cup) oder Benzoylperoxid (Benzoyl), wie in Tabelle 5 angegeben ist. Das lineare Polytetramethylenätherglykol-Ausgangspolymerisat besaß ein Molekulargewicht von 1000. Die Arbeitsweisen und Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt. Die "Halbwertszeit" bezieht sich auf die dem Schrifttum zu entnehmende Halbwertszeit des Katalysators bei der Reaktionstemperatur. Die Verhältnisse der Umsetzungsteilnehmer sind unter "Teile linear, Teile Katalysator" und die Zeit bei der Umsetzungszeit unter "RX-Zeit" aufgeführt. Das Osmometermolekulargewicht ist bereits erläutert worden. In den Versuchen 9-12, in denen Dicumylperoxid verwendet wurde, wurde die Umsetzung bei einem Druck von 10 mm Hg durchgeführt, wonach die Umsetzungsteilnehmer eine Stunde lang bei einem Druck unter 1 mm Hg entgast wurden. In den Versuchen 10-12 wurden die Zeiten durch das Einsetzen einer Gelierung bestimmt. In Versuch 10 wurde das Produkt hochviskos und näherte sich der Gelierung, während in den Versuchen 11, 12 und 13 die tatsächliche Gelierung eintrat. In den Versuchen 10-13 bildeten die Ausgangsumsetzungsteilnehmer eine flüssige Masse, in der sich der Rührer bewegte. Kurz vor Erreichen der in Tabelle 5 für diese Versuche angegebenen Zeit war jedoch

BAD ORIGINAL

109344 / 1731

ein ziemlich rascher Anstieg der Viskosität zu beobachten und die Masse entwickelte sich bald zu einer großen Kugel an dem Rührer. Gasblasen, die innerhalb der Masse entstanden, wandelten diese in einem Schaum um. An dieser Stelle wurden diese Versuche, d.h. die Versuche 10-13, abgebrochen und der Entgasung bei vermindertem Druck unterworfen. Bei den Versuchen dieses Beispiels unter Verwendung von Dicumylperoxid blieben nur die Umsetzungsteilnehmer von Versuch 9 während der gesamten Dauer des Verfahrens fließfähig. In jedem der Versuche, in denen die Gelierung eintrat, wurde das Gel auf oberhalb 200°C erhitzt, um das Produkt zur Entfernung aus dem Umsetzungsgefäß vollständig zu schmelzen.

Aufgrund der Unlöslichkeit der Produkte der Versuche 10-13 in Toluol und Methyläthylketon wurden keine Bestimmungen der Osmometermolekulargewichte vorgenommen. Es wurde gefunden, daß die Produkte der Versuche 10-13 bei Raumtemperatur unlöslich in Toluol, Aceton und Tetrahydrofuran waren, wohingegen die Produkte der Versuche 9 und 14-16 in jedem dieser Lösungsmittel löslich waren. Die vernetzten Gele der Erfindung waren in Polytetramethylenätherglykol löslich.

In den Versuchen 13-16, in denen Benzoylperoxid verwendet wurde, wurde das Reaktionsgemisch während des gesamten Umsetzungszeitraumes einem Druck unter 1 mm Hg unterworfen. In den Versuchen 14-16 blieben die Umsetzungsteil-

nehmer flüssig. Nach Ablauf der in Tabelle 5 angegebenen Zeit wurde das Produkt in jedem Falle während einer Dauer von 2 Stunden auf eine Temperatur von  $150^{\circ}\text{C}$  bei 1,0 mm Hg erhitzt, um die Benzoesäure zu sublimieren, welche bei der Zersetzung des Benzoylperoxid-Katalysators entsteht.

T a b e l l e 5

	Temp.	Kataly- sator	Halbwert- zeit	<u>Teile linear</u> <u>Teile Kataly-</u> sator	RX Zeit	MW (OSMO)
Versuch 9	150	Di-Cup	6 Minuten	100/10	2 Std.	1619
Versuch 10	140	Di-Cup	30 Minuten	100/10	3 Std.)	Gelierung
Versuch 11	130	Di-Cup	2 Std.	50/30	1 Std.)	
Versuch 12	120	Di-Cup	7 Std.	10/20	3/4 Std.)	
Versuch 13	110	Benzoyl	6 Minuten	100/20	1 Std.)	
Versuch 14	100	Benzoyl	18 Minuten	100/15	3 Std.	1429
Versuch 15	90	Benzoyl	1 Std.	100/15	7 Std.	1627
Versuch 16	80	Benzoyl	4 Std.	100/10	40 Std.	1075

Es wurde gefunden, daß das Einsetzen der Gelierung durch verschiedene Variable, einschließlich der Molekulargewichte und des erreichten Vernetzungsgrades, bestimmt wird. Wenn z.B. das Ausgangsmaterial ein mittleres Molekulargewicht von etwa 1000 besitzt, beginnt die Gelierung bei annähernd 60% Vernetzung. Obgleich die Gele in Toluol nur quellen, sind sie in linearem Polytetramethylenätherglykol leicht löslich. Im allgemeinen bleiben die Gele in Toluol sogar bei der Rückflußtemperatur bei atmosphärischem

Druck unlöslich.

Gelierte und flüssige vernetzte Tetrahydrofuran-homopolymerisate und Polytetramethylenätherpfropfmischpolymerisate sowie Polytetramethylenätherpfropfmischpolymerisate, gelöst in Polytetramethylenätherglykolen, sind mit Diisocyanaten verlängert worden. Die letzteren beiden mit Diisocyanat verlängerten Polymerisate sind zu Filmen vergossen worden.

Gemische aus vernetzten Polytetramethylenätherglykolpfropfmischpolymerisaten, gelöst in nicht-vernetztem gepfropftem Polytetramethylenätherglykol, sind ebenfalls mit Diisocyanat verlängert und zu Filmen vergossen worden.

#### Beispiel 6

Dieses Beispiel erläutert die verflüssigende Wirkung, welche das erfindungsgemäße Produkt auf lineares Ausgangspolymerisat, d.h. auf Polytetramethylenätherglykol (PTMÄG) ausübt. In jedem der 4 beschriebenen Versuche dieses Beispiels wurde die Probe auf 60°C erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Proben wurden von Zeit zu Zeit auf das Vorhandensein von Feststoffen untersucht, und die Zeit, die zur Verfestigung der Probe erforderlich war, ist in Tabelle 6 aufgezeichnet.

T a b e l l e 6

<u>Versuch Nr.</u>	<u>Probe</u>	<u>Zeit bis zur Verfestigung</u>
17a	PTMÄG-MW 2000	1 Woche
17b	PTMÄG - vernetzt 5% Di-Cup	6 Monate
18a	PTMÄG-MW 1000	1 Monat
18b	PTMÄG - vernetzt 10% Di-Cup	Nach 1 Jahr noch nicht kristallisiert.

Die Versuche 17a und 18a können als Kontrollen angesehen werden. In diesen Versuchen wurde lineares Polytetramethylenätherglykol (PTMÄG) mit Molekulargewichten von 2000 bzw. 1000 verwendet. Das in den Versuchen 17b und 18b verwendete Material ist das Produkt des Verfahrens von Beispiel 1, wobei die Polyätherglykole 17a bzw. 18a als Ausgangsmaterial verwendet und diese mit 5% bzw. 10% Dicumylperoxid vernetzt wurden. Dieser Vernetzungsvorgang ergab ein anfangs flüssiges Gemisch aus linearem und vernetztem Polytetramethylenätherglykol. Der verflüssigende Effekt geht aus Tabelle 6 deutlich hervor.

In einem getrennten Versuch wurde eine Probe von linearem Polytetramethylenätherglykol mit einem Molekulargewicht von 2000 als Ausgangsmaterial mit einem teilweise vernetzten (d.h. 45% vernetzten), daraus hergestellten Material in solchen Mengenanteilen vermischt, daß sich ein

Gemisch ergab, in welchem etwa 10% der Moleküle des Gemisches aus der vernetzten erfindungsgemäßen Verbindung bestanden. Während sich das Ausgangsmaterial in einer Woche verfestigte, war das Gemisch selbst nach 8 Monaten noch nicht völlig verfestigt. Mit " % Vernetzung " ist der Anteil in Mol-Prozenten der Moleküle des Ausgangsmaterials gemeint, der durch mindestens eine Bindung des oben definierten Typs gebunden ist.

Das Ausmaß der Vernetzung, das erforderlich ist, um die Verfestigung des Ausgangsmaterials wesentlich zu hemmen, ist abhängig vom Molekulargewicht des Ausgangsmaterials. Im allgemeinen hemmen etwa 5% Vernetzung die Verfestigung eines Ausgangsmaterials mit einem Molekulargewicht von 1000 wesentlich, und etwa 10% Vernetzung hemmen die Verfestigung eines Ausgangsmaterials mit einem Molekulargewicht von 2000 wesentlich.

Diese Wirkung war vollständig unerwartet. Obgleich sich das lineare Ausgangspolymerisat mit dem höheren Molekulargewicht im allgemeinen rascher verfestigte, führte das Vorhandensein dieser vernetzten Polymerisate mit höherem Molekulargewicht zu einer langsameren Verfestigung, wenn nicht gar zur vollständigen Hemmung der Verfestigung.

#### Beispiel 7

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindung: Tetrahydrofuran wurde mit Fluorsulfonsäure polymerisiert und

die katalytische Aktivität des sich ergebenden Gemisches wurde durch die Zugabe von im wesentlichen wasserfreiem Methanol zu dem Gemisch beendet. Das erhaltene lineare Polymerisat wurde mit den üblichen Mitteln isoliert. Es besaß eine Hydroxylzahl von 116, eine Säurezahl von 0,013, ein Hydroxylmolekulargewicht (berechnet auf der Grundlage, daß jedes Molekül eine Hydroxylgruppe aufweist) von 484, und ein Osmometermolekulargewicht von 479. Im wesentlichen besaß dieses lineare Polytetramethylenätherpolymerisat einen Hydroxysubstituenten am einen Ende und eine Methoxygruppe am anderen Ende. 100 Teile dieses linearen Monomethoxymonohydroxypolytetramethylenäthers wurden mit 15 Teilen Dicumylperoxid vermischt und das Gemisch eine Stunde lang bei 10 mm Hg Druck auf 150°C und sodann eine weitere Stunde lang bei einem Druck von 2 mm Hg auf 150-170°C erhitzt. Das Produkt besaß eine Hydroxylzahl von 100,5, eine Säurezahl von 0,065 und ein Osmometermolekulargewicht von 616. Dieses Produkt war eine leichtgelbliche, viskose Flüssigkeit. Berechnungen anhand des Anstiegs des Molekulargewichtes zeigen, daß etwa 35% der linearen Moleküle des Ausgangsmaterials unter Bildung der in der obigen Formel I definierten Masse vernetzt worden waren. Diese vernetzten Verbindungen enthalten nun mindestens zwei Hydroxygruppen und lassen sich leicht mit Diisocyanat verlängern.

Beispiel 8

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung einer Ausführungsform der Erfindung gemäß Formel I, in welcher die Endsubstituenten durch Estersäuren erstellt werden, die sich vom zweibasischen Säureanhydrid ableiten. Lineares Polytetramethylenätherglykol wurde mit einer stöchiometrischen Menge Bernsteinsäureanhydrid umgesetzt, wobei ein Estersäure-Substituent an jedem Ende des linearen Polymerisates gebildet wurde. Für die erhaltene Verbindung ergab sich ein Osmometermolekulargewicht von 2183. Das Säureäquivalent von 0,913 Milliäquivalenten pro Gramm und das Verseifungsäquivalent von 0,900 Milliäquivalenten pro Gramm führten zu berechneten Molekulargewichten von 2190 bzw. 2225. 100 Teile des Produktes der obigen Veresterungsstufe wurden mit 10 Teilen Dicumylperoxid vermischt und das Gemisch eine Stunde lang bei einem Druck von 10 mm Hg auf 150°C, und anschließend eine weitere Stunde lang bei einem Druck von 2 mm Hg auf 150-170°C erhitzt. Das erhaltene Gemisch wies eine wesentliche Erhöhung der Viskosität im Vergleich zu den Ausgangsumsetzungsteilnehmern auf. Eine weitere Zugabe von 10 Teilen Dicumylperoxid wurde anschließend mit dem Produktgemisch vermischt und beim Erhitzen des erhaltenen Gemisches bei einem Druck von 10 mm Hg auf 150°C wurde sofort ein Gel gebildet. Dieses Gel, d.h. das Gel, das durch Vernetzung mit der zweiten Dicumylperoxidgabe entstand,



ging bei etwa 200°C in den flüssigen Zustand über. Das Molekulargewicht wurde wegen der Unlöslichkeit des Gels nicht bestimmt. Es wird darauf hingewiesen, daß eine Analyse des Produktes, das sich aus der ersten Zugabe von Dicumylperoxid ergab, zeigte, daß ein gewisser Abbau des Halbesters stattgefunden haben mag, der möglicherweise auf eine Umesterung mit den Hydroxyzersetzungsprodukten des Peroxids zurückzuführen ist. Demzufolge besteht das bevorzugte Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I, welche Estersäure-Endsubstituenten enthalten, und insbesondere derjenigen, die eine äthylenisch ungesättigte Struktur enthalten, wie z.B. Maleate, darin, daß man zunächst lineares Polytetramethylenätherglykol vernetzt, beispielsweise gemäß dem Verfahren des vorstehenden Beispiels 5, und danach (nach Entfernung des aus dem Peroxid stammenden niedermolekularen Hydroxy-Materials) das vernetzte Polymerisat mit Hydroxyendgruppen durch Zugabe einer solchen Menge eines zweibasischen Säureanhydrids verestert, daß 1 Mol Anhydrid pro zu veresterndem Hydroxysubstituent (in dem Molekül) vorliegt. Diese erfindungsgemäßen Verbindungen mit Estersäure-Endsubstituenten sind als polymere Zwischenprodukte zur Umsetzung mit Diisocyanat, zur Bildung von Polyesterpolymerisaten, zur Herstellung von Polymerisaten vom Salz-Typ, durch Umsetzung mit mehrwertigen Kationen usw. brauchbar.

In demselben Sinne werden alle Ausführungsformen der

Erfindung, welche äthylenisch ungesättigte Endsubstituenten enthalten, vorzugsweise hergestellt, indem man zunächst eine vollständig äthylenisch gesättigte Ausführungsform herstellt und anschließend die ungesättigte Endgruppe einführt. Man kann z.B. eine Ausführungsform, die eine Hydroxyendgruppe aufweist, mit einer stöchiometrischen Menge von Allylglycidyläther oder Butadienmonoxid reagieren lassen unter Bildung von  $-O-CH_2-CHOH-CH_2O-CH=CH_2$ , bzw.  $-O-CH_2-CHOH-CH=CH_2$ . Man kann auch eine vernetzte Ausführungsform der Erfindung, die Hydroxyendgruppen aufweist, mit  $Cl-CH_2-CH=CH_2$  in Gegenwart von  $NaOCH_3$  unter Bildung von  $-O-CH_2-CH=CH_2$  als Endsubstituent reagieren lassen. Die vorstehenden drei Beispiele für ungesättigte Endsubstituenten erläutern die oben erörterten Ausführungsformen, in denen  $OR''$  der Endsubstituent ist und  $R''$  eine ungesättigte Gruppe bedeutet.

Die endständig ungesättigten Ausführungsformen der Erfindung sind als polymere Zwischenprodukte brauchbar. Der endständige ungesättigte Substituent kann vorteilhafterweise gemäß in der Technik bekannten Verfahren verwendet werden, z.B. durch Peroxid-katalysierte Polymerisationen oder durch Schwefelhärtung.

#### Beispiel 9

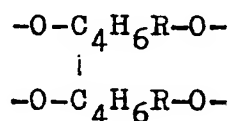
Tetrahydrofuran wurde mit Chlorsulfonsäure polymerisiert und die katalytische Wirkung des entstehenden Gemisches mit Wasser beendet. Die erhaltenen linearen Polytetramethy-

lenätherpolymerisat-Moleküle enthielten im wesentlichen einen Chlorsubstituenten am einen Ende des Moleküls und einen Hydroxylsubstituenten am anderen Ende des Moleküls. Das Hydroxylmolekulargewicht (basierend auf der Annahme, daß jedes Molekül einen Hydroxylsubstituenten aufwies) wurde zu 528 berechnet. Das Osmometermolekulargewicht betrug ebenfalls 528. 70 Teile dieses Polytetramethylenätherchlorhydrins wurden mit 15 Teilen Dicumylperoxid vermischt und 1 Stunde lang bei einem Druck von 10 mm Hg auf 150°C, anschließend eine Stunde lang bei einem Druck von 2 mm Hg auf 150-170°C erhitzt. Das erhaltene Produkt besaß eine Hydroxylzahl von 94,16, eine Säurezahl von 0,090 und ein Osmometermolekulargewicht von 821. Diese vernetzte Masse gemäß der Erfindung ist als Vorpolymerisat zur Umsetzung mit Diisocyanat brauchbar.

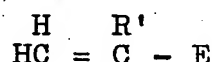
- Patentansprüche -

Patentansprüche :

1. Polytetramethylenpolymerisat, dadurch gekennzeichnet, daß es Polytetramethylenätherketten aufweist, die miteinander durch mindestens eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verbunden sind, wie es in der Formel:

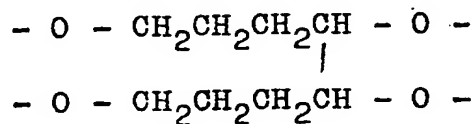


gezeigt wird, worin R Wasserstoff oder eine substituierende polymere Aufpfropfeinheit frei von einer äthylenisch ungesättigten Struktur bedeutet, die durch Polymerisation von Verbindungen mit der Formel



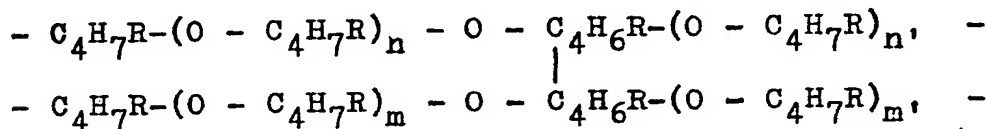
erhalten worden ist, in welcher R' Wasserstoff oder CH<sub>3</sub> ist und E ein Atom oder eine Gruppe von Atomen bedeutet, welche eine Elektronensenke bilden, wobei die Ätherketten einzeln ein Molekulargewicht über 300 und unter 3000 besitzen, und wobei die an dem letzten Kohlenstoffatom der Ketten befindlichen Endvalenzen mit Substituenten abgesättigt sind, welche X, OA oder OR" sein können, wobei X Halogen, A Acyl oder Aroyl einschließlich Estersäuren, die sich von zweibasischen Säuren oder Anhydriden mit weniger als 11 Kohlenstoffatomen ableiten, und R" Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoff mit 1-10 Kohlenstoffatomen bedeuten.

2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung die Formel



besitzt.

3. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung die Formel



besitzt, worin  $n$ ,  $n'$ ,  $m$  und  $m'$  solche ganzen Zahlen sind, daß das Molekulargewicht der einzelnen Hauptketten mehr als 300 und weniger als 3000 beträgt.

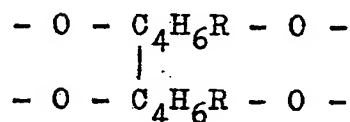
4. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es im Gemisch mit einem linearen Polytetramethylenätherpolymerisat vorliegt, welches eine lineare Hauptkette mit Molekulargewichtseinheiten von mehr als 300 und weniger als 3000 enthält, welche vollständig aus den wiederkehrenden Einheiten  $(O - CHR - CH_2CH_2CH_2)_n$  bestehen, in denen  $R$  wie oben definiert ist.

5.

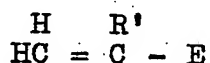
109844/1731

ORIGINAL INSPECTED

5. Verfahren zur Herstellung eines Polytetramethylenpolymerisates, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat Polytetramethylenätherketten aufweist, die miteinander durch mindestens eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verbunden sind, wie es in der Formel



gezeigt wird, worin R Wasserstoff oder eine substituierende polymere Aufpfropfeinheit frei von einer äthylenisch ungesättigten Struktur bedeutet, die durch Polymerisation von Verbindungen mit der Formel

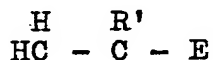


erhalten worden ist, in welcher R' Wasserstoff oder  $CH_3$  ist und E ein Atom oder eine Gruppe von Atomen bedeutet, welche eine Elektronensenke bilden, wobei die Ätherketten einzeln ein Molekulargewicht über 300 und unter 3000 besitzen, und wobei die an den letzten Kohlenstoffatomen der Ketten befindlichen Endvalenzen mit Substituenten abgesättigt sind, welche X, OA oder  $OR''$  sein können, wobei X Halogen, A Acyl oder Aroyl einschließlich Estersäuren, die sich von zweibasischen Säuren oder Anhydriden mit weniger als 11 Kohlenstoffatomen ableiten, und R'' Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoff mit 1-10 Kohlenstoffatomen bedeuten, indem man lineare Polytetramethylenätherpolymerisate in Gegenwart eines freiradikalischen Katalysators der Formel  $POOP'$  polymerisiert, worin P und

P' gleich oder verschieden sein können und worin P und P' Substituenten sind, wobei die an die Peroxygruppe angrenzende Struktur eine Aroylgruppe oder ein tertiäres Kohlenstoffatom, an welches mindestens zwei Methylgruppen gebunden sind, sein kann.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der lineare Polytetramethylenäther ein Tetrahydrofuranhomopolymerisat mit einem Molekulargewicht zwischen 300 und 3000 ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart einer Verbindung der Formel



stattfindet, worin R' und E wie in Anspruch 5 definiert sind.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei einer Temperatur zwischen 110 und 190°C während eines Zeitraumes vor sich geht, welcher mindestens 5 Halbwertszeiten der Peroxyverbindung bei der speziellen angewendeten Temperatur beträgt.

Q 32

E/Wr

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**